

Original document

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE**

Publication number: JP6336586

Publication date: 1994-12-06

Inventor: SATO YOSHIHARU

Applicant: MITSUBISHI CHEM IND

Classification:

- international: **H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; H05B33/12; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14**

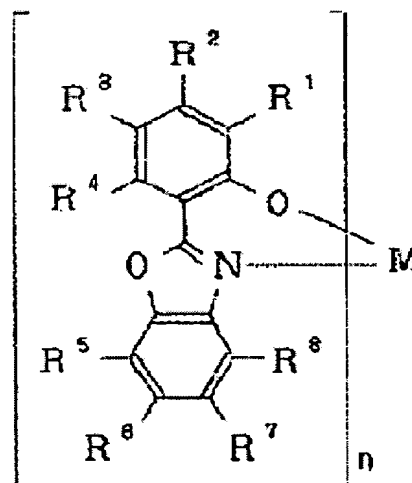
- european:

Application number: JP19930127452 19930528

Priority number(s): JP19930127452 19930528

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of JP6336586**

**PURPOSE:**To provide the subject device which can maintain stable blue-emitting characteristics over a long term. **CONSTITUTION:**This device is formed by successively laminating an anode, a hole transport layer, an org. luminescent layer, and a cathode to provide the organic luminescent layer which contains an oxazole metal complex of the formula (wherein R<1> to R<2> are each independently H, halogen, alkyl, aralkyl, alkenyl, allyl, cyano, amino, amide, alkoxycarbonyl, carboxyl, alkoxy, an optionally substd. arom. hydrocarbon group, or an optionally substd. arom. heterocyclic group; M is Be, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sc, Y, Mg, Ca, Sr, Co, Cu, or Ni; and (n) is an integer of 1-3).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-336586

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-127452

(22) 出願日 平成5年(1993)5月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

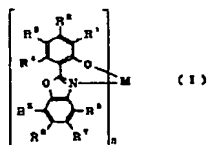
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【構成】 陽極、正孔輸送層、有機発光層、陰極を順次積層した有機電界発光素子であって、有機発光層が、下記一般式 (I)

【化1】



【効果】 長期に渡って安定な青色発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供できる。

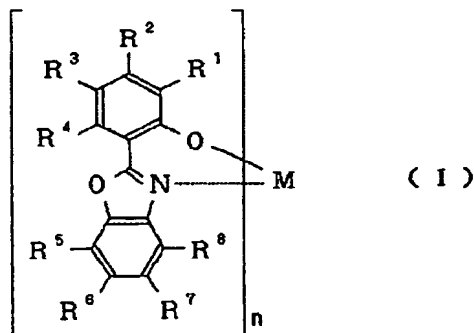
(式中、 $R^1$  ないし  $R^8$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素又は置換基を有していてもよい芳香族複素環を示し、MはBe、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sc、Y、Mg、Ca、Sr、Co、Cu又はNiを示し、nは1から3までの整数である) で表わされるオキサゾール金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔輸送層、有機発光層、陰極を順次積層した有機電界発光素子であって、有機発光層が、下記一般式(1)

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup> ないし R<sup>8</sup> は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、Mは、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、コバルト、銅又はニッケルを示し、nは1から3までの整数である)で表わされるオキサゾール金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行

2

い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。

【0004】 有機電界発光素子の特徴の一つに青色発光が実現できることが挙げられる。青色の電界発光を示す有機材料としては、アントラセン(Jpn. J. Appl. Phys., 27巻, L269頁, 1988年)、テトラフェニルプタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン( Appl. Phys. Lett., 56巻, 799頁, 1990年)、ジスチリルベンゼン誘導体(日本化学会誌, 1162頁, 1992年)、スチリルアミン含有ポリカーボネート( Appl. Phys. Lett., 61巻, 2503頁, 1992年)、オキサジアゾール誘導体(Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年; 日本化学会誌, 1540頁, 1991年)、アゾメチン亜鉛錯体(Jpn. J. Appl. Phys., 32巻, L511頁, 1993年)等が報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前述の青色発光材料を有機電界発光素子の発光層として用いた場合、

- 1) 青色発光を示す有機分子の構造は単純なものが多いので、分子量が小さくなり薄膜状態が不安定なため、結晶化しやすく一様な膜が得にくい、
  - 2) 発光効率が低く、高輝度が得られない、
  - 3) 正孔輸送材料と相互作用して、エキサイプレックスを形成して、電界発光が長波長化してしまう、
  - 4) 素子として駆動した時の寿命が短い、
- 等の問題点が挙げられる。

【0006】 上述の理由から、青色発光有機電界発光素子の実用化のためには多くの問題を抱えているのが実状である。

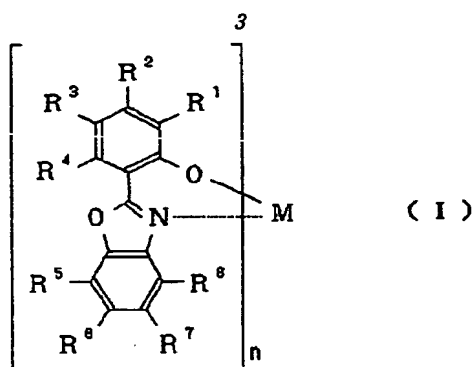
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記実状に鑑み、長期間に渡って安定な青色発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層にオキサゾール金属錯体を含有させることが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明の要旨は、陽極、正孔輸送層、有機発光層、陰極を順次積層した有機電界発光素子であって、有機発光層が、下記一般式(1)

## 【0009】

## 【化2】



【0010】(式中、 $R^1$  ないし  $R^8$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、Mは、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、コバルト、銅又はニッケルを示し、nは1から3までの整数である)で表わされるオキサゾール金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0011】以下、本発明の有機電界発光素子について、図面に従い説明する。図1は、本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は正孔輸送層、4は有機発光層を各々表わす。基板1は、本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0012】基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子等により構成される。導電層2aの形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる( Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0013】上記の導電層2aは、異なる物質で積層することも可能である。導電層2aの厚みは、必要とする

(3)

4

透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は導電層2aは基板1と同一でもよい。

【0014】図1の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは、陰極(カソード)として有機発光層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2a用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。導電層2bの膜厚、形成方法は、通常、導電層2aと同様である。また、図1には示してはいないが、導電層2bの上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、EL素子としては導電層2aと導電層2bの少なくとも一方は透明性の良いことが必要である。このことから、導電層2aと導電層2bのいずれか一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0015】導電層2aの上には正孔輸送層3が設けられるが、正孔輸送材料としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性にすぐれ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0016】このような正孔輸送化合物としては、例えば、特開昭59-194393号公報、米国特許第4,175,960号、米国特許第4,923,774号及び米国特許第5,047,687号に解説されるN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン:1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン:4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドロフェニル等の芳香族アミン系化合物、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物、米国特許第4,950,950号公報に示されるシラザン化合物、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いるか、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。上記の化合物以外に、ポリビニルカルバゾールやポリシラン( Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)等の高分子材料が挙げられる。

【0017】上記の有機正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより、正孔輸送層3を形成することができる。塗布法の場合

5

合は、有機正孔輸送化合物を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0018】真空蒸着法の場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$  Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に有機正孔輸送層3を形成する。正孔輸送層3の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一様に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。

【0019】正孔輸送層3の材料としては、有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送化合物と同じである。正孔輸送層3に用いられる無機材料としては、p型水素化非晶質シリコン、p型水素化非晶質炭化シリコン、p型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、p型硫化亜鉛、p型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層3はCVD法、プラズマCVD法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0020】無機正孔輸送層3の膜厚も有機正孔輸送層3と同様に、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。正孔輸送層3の上には有機発光層4が設けられるが、有機発光層4は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層3の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0021】有機発光層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に青色発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。本発明者等は、このような条件を満たす材料として、オキサゾール金属錯体が好適であることを見出したのである。

【0022】本発明においては、有機電界発光素子の有機発光層4に、前記一般式(I)で表されるオキサゾー

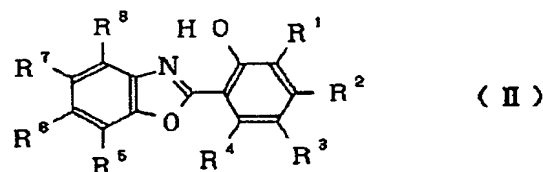
6

ル金属錯体を含有させることにより、安定した青色発光特性をもたらすことができる。前記一般式(I)において、 $R^1$  ないし $R^8$  は、それぞれ独立して、好ましくは、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シアノ基、アミノ基、ジメチルアミノ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基；ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾル基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基等を示す。これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基に置換する置換基としてはメチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；メトキシ基等の低級アルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基等のアリールオキシ基；ベンジロキシ基等のアリールアルコキシ基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；ジメチルアミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。特に好ましくは、水素原子、塩素原子等のハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基が選ばれる。

【0023】また、前記一般式(I)において、Mは、好ましくは、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ガリウム又はインジウムの中から選ばれる。nは金属原子の価数により異なり、2価の金属の場合は2、3価の金属の場合は3である。前記一般式(I)で表されるオキサゾール金属錯体は、対応する金属塩と以下の一般式(II)で表されるオキサゾール化合物との間の錯体形成反応により合成される。

【0024】

【化3】



【0025】上記の一般式(II)で表されるオキサゾール化合物は、例えば、J. Chem. Soc. Perkin I, 1291頁, 1976年、に示される方法により合成される。前記一般式(II)で表されるオキサゾール化合物の好ましい具体例を下記の表-1~表-4に示すが、これらに限定するものではない。

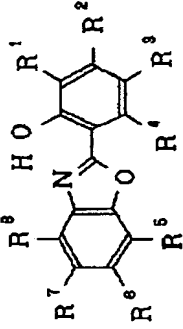
【0026】

【表1】

7

8

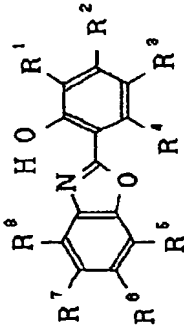


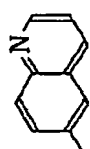
表-1

					
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup> , R <sup>7</sup> , R <sup>8</sup>
(1)	-H	-H	-H	-H	-H
(2)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H
(3)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
(4)	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(5)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H
(6)	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
(7)	-Cl	-H	-Cl	-H	-H
(8)	-Br	-H	-Br	-H	-H

【0027】

【表2】

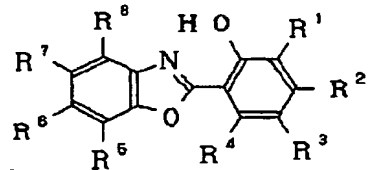
表-2

						
番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> , R <sup>6</sup> , R <sup>7</sup> , R <sup>8</sup>	
(9)	-H	-CN	-H	-H	-H	
(10)	-H	-H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	
(11)	-H	-H	-COCH <sub>3</sub>	-H	-H	
(12)	-H	-H	-COOCH <sub>3</sub>	-H	-H	
(13)	-H		-H	-H	-H	
(14)	-H	-H		-H	-H	
(15)	-H	-H		-H	-H	

【0028】

【表3】

表-3

					
番号	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
(16)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
(17)	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H
(18)	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H
(19)	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(20)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(21)	-H	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H
(22)	-H	-H	-Cl	-H	-H
(23)	-H	-H	-H	-Cl	-H

[0029]

[表4]



表-4

番号	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>			
(24)	-H	-H	-CN	-H	-H			
(25)	-H	-H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H			
(26)	-H	-H	-COCH <sub>3</sub>	-H	-H			
(27)	-H	-H		-H	-H			
(28)	-H	-H	-H		-H			
(29)	-H	-H		-H	-H			
(30)	-H	-H		-H	-H			

【0030】前記一般式(II)で表されるオキサゾール化合物と錯体を形成する金属塩としては、塩化物、臭化物等のハロゲン化塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。錯体形成反応は、例えば、「ケイ光・紫外吸収分析」、共立出版、43頁、1965年、に示される方法で行われ、通常、オキサゾール化合物と金属塩の水-アルコール系溶液からの沈澱として得られる。

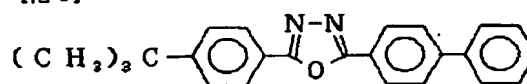
【0031】有機発光層4の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。有機発光層4も有機正孔輸送層3と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)も行われている。本発明においても

上記のオキサゾール金属錯体をホスト材料として、青色の蛍光色素を10<sup>-3</sup>~10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。

【0032】有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、有機発光層4の上にさらに電子輸送層5を積層することが考えられる(図2参照)。この電子輸送層5に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、

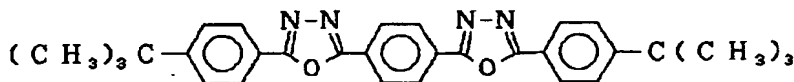
【0033】

【化4】



【0034】

【化5】



【0035】等のオキサゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年) やそれらをポリメチルメタクリレート等の樹脂に分散した系 (Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年) 又はn型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層5の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0036】尚、図1とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機発光層4、正孔輸送層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述した様に少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2とは逆の構造に積層することも可能である。

【0037】

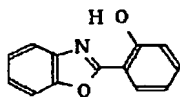
【実施例】次に、本発明を合成例及び実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

合成例

硫酸亜鉛 (7水和物) 3.6gを水40ml中に溶かしたものと、下記に示す2-(o-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾール (表-1の化合物(1))

【0038】

【化6】



【0039】4.1gをエチルアルコール300ml中に溶かしたものを混合し、40℃で140分攪拌して反応させた。この混合溶液のpHは5であった。反応終了後、アンモニア水14mlを加えてpHを9として、淡黄色の沈澱を生成させた。この沈澱物を風乾後、昇華精製を3回繰り返して行ったところ、1.2gの淡黄色の粉末を得た。この最終精製物の元素分析結果を以下に示す。

【0040】

【表5】分子式:  $Zn(C_{13}H_8NO_2)_2$

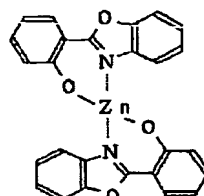
計算値 [%] C: 64.28 H: 3.32 N: 5.77 O: 13.17 Zn: 13.46

分析値 [%] C: 64.49 H: 3.20 N: 5.80 O: 13.20 Zn: 13.3

このオキサゾール亜鉛錯体 (E1) の構造を以下に示す。

【0041】

【化7】



(E1)

10 【0042】実施例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0043】合成例で作製したオキサゾール亜鉛錯体 (E1) をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタングステンヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、180~200℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torrで、蒸着時間3分40秒で膜厚78nmの様に透明な膜を得た。この蒸着膜は真空中で183日間保存した後も一様に結晶化は観測されなかった。

比較例1

オキサゾール亜鉛錯体 (E1) の代わりに、テトラフェニルプタジエンを用いたこと以外は実施例1と同様にして蒸着膜を作製した。初期から曇った透明性のない薄膜が得られた。

比較例2

30 オキサゾール亜鉛錯体 (E1) の代わりに、ペンタフェニルシクロペンタジエンを用いたこと以外は実施例1と同様にして蒸着膜を作製した。初期から曇った透明性のない薄膜が得られた。

実施例2

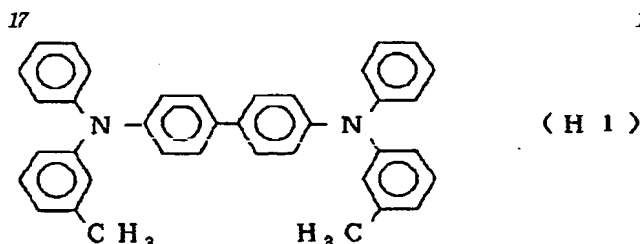
図1に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0044】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を120nm堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0045】有機正孔輸送層材料として、下記構造式で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (H1)

【0046】

【化8】



【0047】をセラミックるつぽに入れ、るつぽの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、160～170℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \sim 1.6 \times 10^{-6}$  Torrで、蒸着時間3分10秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3を得た。次に、上記有機正孔輸送層3の上に、合成例に示したオキサゾール亜鉛錯体(E1)を同様にして蒸着して有機発光層4を形成した。この時のるつぽの温度は180～200℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.3 \sim 1.2 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は3分10秒、膜厚は75nmであった。

【0048】最後に陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は $4 \times$

$10^{-6}$  Torr、蒸着時間は4分20秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1.5であった。このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、この素子は一様な青色の発光を示し、発光のピーク波長は480nmであった。

【0049】上記の素子の作製直後及び真空中で長期間保存した後の発光特性の結果を表-5に示す。駆動電圧の顕著な上昇は見られず、発光効率の低下もなく、安定した素子の保存安定性が得られた。

【0050】

【表6】

表-5

測定条件	$V_{100}$ [V]	発光効率 [lm/W]	L/J [cd/A]
作製直後	10	0.15	0.74
88日後	11	0.20	0.63

・  $V_{100}$  = 輝度が100[cd/m<sup>2</sup>]となる電圧

・ 発光効率は実用輝度(100 cd/m<sup>2</sup>)での値

・ L/Jは輝度-電流密度特性を直線で近似した時の傾き

【0051】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、陽極、正孔輸送層、有機発光層、陰極が基板上に順次設けられ、しかも、有機発光層に特定の化合物を含有しているため、両導電層を電極として電圧を印加した場合、長期に渡り、安定した青色発光特性を得ることができる。

【0052】従って、本発明の有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)の分野や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

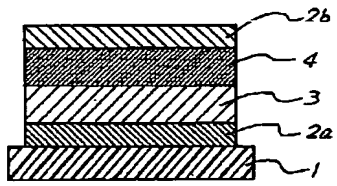
【符号の説明】

- 1 基板
- 2a、2b 導電層
- 3 正孔輸送層
- 4 有機発光層
- 5 電子輸送層

(11)

特開平6-336586

【図1】



【図2】

